

**<記事>(8) 希土類化合物の物性：最近の話題(主題：希土類素材の新展開：資源応用からリサイクルまで)(第9回東北大学素材工学研究所研究懇談会)(素材工学研究会記事)**

著者	青木 晴善
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	56
号	1/2
ページ	155-156
発行年	2001-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34389">http://hdl.handle.net/10097/34389</a>

法に関する代表的な研究について紹介した。

#### (5) 固体材料を用いる希土類元素の相互分離と計測技術

東北工業技術研究所 横山 敏郎, 金里 雅敏, 鈴木 敏重

横河アナリティカルシステムズ 熊谷 浩樹, 井上 嘉則

固体材料を用いる希土類元素の相互分離では, 一般的に, 固定相には強酸性陽イオン交換樹脂を, 移動相には希土類元素と錯形成能のあるキレート試薬を使用するイオン交換樹脂法が用いられている。演者等は, この方法とは異なり, 固定相には高い選択性を有するキレート樹脂を, 移動相には硝酸のみを用いる希土類元素の相互分離・計測法を検討した。その結果, 樹脂母材と配位子との間に比較的長いスぺーサー構造を設ける, あるいは樹脂中に導入されるアミノポリカルボン酸系多座配位子の構造をすべて統一するといった合成法の改良を行うことにより, 希土類元素の相互分離に有効な固体材料を開発した。新たに開発した固体材料を充填したイオンクロマトカラム, および, 検出器としてポストカラム誘導体化法, あるいは ICP/MS を用いることにより, La から Lu までの全 14 元素を 20~70 分以内で, スペクトル干渉や同重体の影響を受けることなく, 定性・定量することが可能であることが確認された。

#### (6) 向流クロマトグラフィーによる希土類金属元素の相互分離

東北大学素材工学研究所 秋葉 健一, 津吉 玲

希土類元素は相伴って産出し, それらを相互に分離し, 高純度に精製することは重要である。溶媒抽出法において, 酸性有機リン化合物は特に優れた分離性能を持つが, 化学的性質が類似している希土類元素を相互分離するには多段の操作が必要となる。高速向流クロマトグラフィー(CCC)は, コイル状にしたチューブに有機相を固定相として保持させて多段の液-液分配を行うもので, 分取レベルの相互分離に優れた特性を有している。酸性有機リン化合物の一種である 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonic acid (EHPA) のトルエン溶液を固定相として用いることで, 隣接した希土類元素の相互分離が達成できる。希土類元素の種類や濃度の異なる試料について, CCC による分離を検討した結果, 移動相の pH などの分離条件を適切に設定することにより, それぞれ相互に分離できることが分かった。天然鉍石試料から希土類元素を単離精製した例を紹介した。

#### (7) レアアースなど複雑イオン種系のハロゲン化物浴による電解析出の機構とその制御

東北大学大学院工学研究科 山村 力

レア・アース金属の熔融塩電解製造法を電解浴および原料で分類すると, 酸化物を原料とするフッ化物浴電解, 塩化物を原料とする塩化物浴電解に大別できる。さらに, 金属を液体で得るか固体で得るか, カソードは液体か固体か, 固体カソードは消耗型か非消耗型か, などでも分けることができる。一部のレア・アース, 例えばネオジウムを電解採取した時には電流効率が約 50%と低いことが知られている。その原因として不均化反応の影響があげられる。すなわち, 析出した Nd が不均化反応により浴中へ再溶解するというものである。電位掃引法などの電気化学非定常測定では3価から2価への還元, および3価から金属への還元が観察された。析出した金属は塩中の3価のイオンと反応し, 黒色の「金属霧」現象を示しながら溶解する。金属の溶解現象は不均化反応の平衡で予想される以上に進行し, 投入した金属塊はすべて損失し, 金属が浴中に分散するまで続く。電流効率の改善法としては合金化による析出ネオジウム活量の低下, ネオジウムイオンの化学修飾およびパルス電解法などの工夫が有効である。

#### (8) 希土類化合物の物性—最近の話題—

## 東北大学極低温科学センター 青木 晴善

最近希土類化合物における軌道（四極子）秩序およびそれに関連する物性についての研究が急速に進展している。RB<sub>6</sub>やRB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>（R:希土類）は軌道（四極子）秩序を示す典型物質である。また、関連物質のDB<sub>6</sub>（D=Ca, Ba, Sr）では、これまでの常識では考えられない高温強磁性が出現することが昨年 Fisk 等により報告された。さらに、ごく最近 DB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>においても高温強磁性の出現が報告されている。MB<sub>6</sub>は立方晶であり、MB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>は正方晶の結晶構造を持つ。しかし、両者の M 原子の配置やその距離、B, C との相対的位置関係を見てみると、両者は良く似ている。また、両者は似たような物性や電子構造を有している。両者を比較しながら、希土類化合物における軌道秩序や関連物質の高温強磁性について、最近の研究の進展を紹介した。

## (9) 希土類付活高輝度発光セラミックス

東北大学素材工学研究所 窪田 俊一, 島田 昌彦

高輝度発光蛍光体を設計するうえで、母結晶中の希土類イオンの距離と配置の次元性が非常に重要な因子となることは従来から指摘されてきた。さらに加えて、希土類イオンの配置にペアを作ることにより、これらが非発光中心にならない場合には、それにより、ペアとペアの距離を大きくし、エネルギー回遊により起こる非発光中心への励起エネルギーの移動を少なくし、さらに体積当りの臨界付活濃度を増加させることも可能性であると考えられる。本講演では、高輝度発光蛍光体を設計する上で、エネルギー回遊を制御するため、希土類イオンの部分的な集合（この蛍光体ではペア）を作ることにより、集合と集合の距離を大きくし、また、集合と集合の次元性を考えるなど、材料設計指針に基づく研究内容について述べた。

## (10) 希土類磁石の発展

信越化学工業(株) 美濃輪 武久

希土類磁石は、その基本的材料物性の発見からすでに 30 年以上の月日が経過している。その間、希土類磁石を応用した各種産業機器は現代のあらゆる産業機器に広く利用されるようになってきた。産業用高性能モーターをはじめとして、インターネット社会を支えるコンピューター関連機器においても、多数の希土類磁石が使用されている。コンピューター関連機器に組み込まれた多くの部品や材料が、日本企業を中心とする製造業によって支えられていることは広く知られるが、希土類磁石は、まさにそのような材料部品であって、日本の企業を中心に現在まで発展し、さらに今後も進歩していくと考えられる。本報告では、この希土類磁石発展の現状と将来展望について、今後の問題点を含めて解説した。

## (11) 電池材料としての希土類水素吸蔵合金

三井金属鉱業(株) 千崎 博久, 安田 清隆

水素吸蔵合金の電池への応用は、1985 年頃から研究開発が活発化し、世界に先駆け 1990 年に日本で初めて小型密閉型ニッケル水素電池が実用化された。この電池がニッケル・カドミウム（ニカド）電池との互換性が高いことから高容量設計の小型携帯機器への展開がはかられ、水素吸蔵合金の生産量は増大の一途をたどった。しかしながら、1994 年にさらに軽量、高容量であるリチウムイオン電池が実用化され、ニッケル水素電池の適用範囲で競合し始め、生産量でもニッケル水素電池に迫る勢いで伸びてきており、ニッケル水素電池は大容量化、低コスト化等への住み分けが必要となっている。一方、全世界規模で環境問題への関心が高まっている中、地球温暖化などの環境に与える影響が小さいことから、ニッケル水素電池を電気自動車（EV:Electric Vehicle）用電源として利用する動きが活